

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 12 月 18 日 (18.12.2003)

PCT

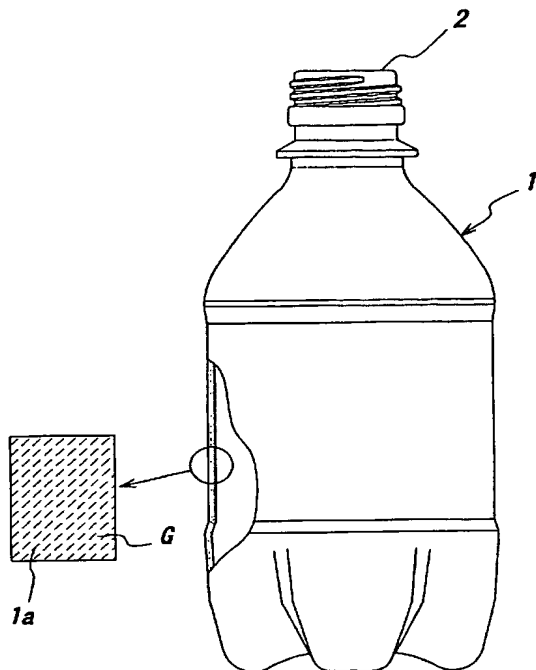
(10) 国際公開番号
WO 03/103928 A1

- (51) 国際特許分類: B29C 49/18, 49/22, B65D 1/00 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 浅井 直 (ASAI, Nao) [JP/JP]; 〒136-8531 東京都江東区大島 3 丁目 2 番 6 号 株式会社吉野工業所内 Tokyo (JP). 鈴木 正人 (SUZUKI, Masato) [JP/JP]; 〒259-1103 神奈川県伊勢原市三ノ宮 3 8 0 株式会社吉野工業所 基礎研究所内 Kanagawa (JP). 上杉 大輔 (UESUGI, Daisuke) [JP/JP]; 〒270-2297 千葉県松戸市稔台 3 1 0 株式会社吉野工業所 千葉工場内 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/05561
- (22) 国際出願日: 2002 年 6 月 5 日 (05.06.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社吉野工業所 (YOSHINO KOGYOSHO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒136-8531 東京都江東区大島 3 丁目 2 番 6 号 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 杉村 興作, 外 (SUGIMURA, Kosaku et al.); 〒100-0013 東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 4 号 霞山ビルディング Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AU, CA, CN, KR, US.

[続葉有]

(54) Title: SYNTHETIC RESIN CONTAINER EXCELLENT IN FUNCTIONAL CHARACTERISTICS AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 機能的特性に優れた合成樹脂製容器およびその製造方法



(57) Abstract: A synthetic resin container excellent in heat resistance and high in gas barrier property, and a production method thereof. The container is produced by having a gas barrier material blended into a base phase and subjecting the blended substance to at least two biaxial stretching blow molding processes with heat treating processes in between.

(57) 要約:

耐熱性に優れ、ガスバリア性の高い合成樹脂製の容器とその製法を提案する。

本発明による容器は、母相にガスバリア材がブレンドされ、加熱処理工程を挟む少なくとも 2 回の二軸延伸ブロー成形工程を経て製造されるものである。



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

機能的特性に優れた合成樹脂製容器およびその製造方法

背景技術技術分野

[0001] 本発明は、容器を透過する酸素や炭酸ガス等に起因した内容物の品質劣化を抑制するとともに、それ自身の耐熱性を高めた合成樹脂製容器およびその製造方法に関するものである。

従来技術

[0002] ペットボトルに代表される合成樹脂製の容器は、軽量で取り扱いが容易であること、また、透明性を確保できるためにガラス製の容器に比較して遜色のない外観を呈すること、しかも、コスト的にも安価であることから、近年、食品や飲料、化粧品あるいは薬剤等を収納する容器として多用されている。

[0003] その反面、合成樹脂製の容器は、容器本体を通して酸素や炭酸ガスが透過するのが避けられないため、内容物の品質を保持できる期間、いわゆる「シェルフライフ」がガラス製の容器に比較した場合に短い欠点がある。

[0004] また、この種の容器は、熱に対する強度も小さく、ポリエチレンテレフタレート樹脂（PET）からなる容器では、85～87℃程度が上限であって、特に、内容物としてかかる上限温度を超えるような液体を充填する場合には熱収縮による形状変形が避け難く、用途範囲を拡大するには限界がある。

発明の開示

[0005] 本発明の課題は、従来の合成樹脂製容器における上述の問題点を解消できる新規な容器と、その製造方法を提案するところにある。

[0006] 本発明は、母相にガスバリア材をブレンドしてなる合成樹脂製の容器であって、前記容器は、加熱処理工程を挟む少なくとも2回の二軸延伸ブロー成形

工程を経て製造されたものであることを特徴とするガスバリア性、耐熱性に優れた合成樹脂性容器である。

[0007] 上記の構成になる容器において、母相はポリエチレンテレフタレート樹脂とし、ガスバリア材はメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂、非晶質ポリエステル樹脂およびエチレンナフタレートーエチレンテレフタレート共重合樹脂よりなる群から選択した少なくとも一種とするのが望ましい。

[0008] また、本発明は、母相にガスバリア材をブレンドしたベース層と、ガスバリア性の高い保護層を交互に重ね合わせた多層構造よりなる合成樹脂製の容器であって、前記容器は、加熱処理工程を挟む少なくとも2回の二軸延伸ブロー成形工程を経て製造されたものであることを特徴とする、ガスバリア性、耐熱性に優れた合成樹脂性容器であり、この場合にも、ベース層の母相はポリエチレンテレフタレート樹脂とし、ガスバリア材はメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂、非晶質ポリエステル樹脂およびエチレンナフタレートーエチレンテレフタレート共重合樹脂よりなる群から選択した少なくとも一種とするのが望ましい。

[0009] 保護層としては、メタキシリレン基含有ポリアミド樹脂、非晶質ポリエステル樹脂、エチレンナフタレートーエチレンテレフタレート共重合樹脂およびエチレンービニルアルコール共重合樹脂よりなる群から選択した少なくとも一種を用いることができる。

[0010] また、本発明は、加熱処理を挟んで2回の二軸延伸ブロー成形を行うことにより合成樹脂製の容器を製造するに当たり、前記ブロー成形に際して、母相にガスバリア材をブレンドした合成樹脂よりなるプリフォームを用いることを特徴とする、ガスバリア性、耐熱性に優れた合成樹脂製容器の製造方法である。

[0011] プリフォームとしては、母相にガスバリア材をブレンドしたベース層と、ガスバリア性の高い保護層を交互に重ね合わせた多層構造体としたものを用いることができる。

図面の簡単な説明

[0012] 以下、図面を参照して本発明をより具体的に説明する。

[0013] 図 1 は本発明に従う容器の構成図である。

[0014] 図 2 は本発明に用いて好適なプリフォームを示した図である。

[0015] 図 3a~3d はブロー成形の際の各プロセスにおける成形体の外観形状を示した図である。

[0016] 図 4a, 4b は本発明に従う容器の要部を示した図である。

[0017] 図 5a~5c は実施例で使用した容器の側面、平面および底面をそれぞれ示した図である。

発明を実施するための最良の形態

[0018] 図 1 は本発明に従う合成樹脂製の 500 ml 耐熱・耐圧容器の外観を模式的に示したものである。同図において参照数字 1 は容器本体、2 は容器本体 1 に一体的に設けられた口部である。

[0019] 本発明においては、例えばポリエチレンテレフタレート樹脂を母相 1a とした場合、この樹脂の中にガスバリア材 G をブレンドするものであって、これによって酸素等の透過が抑制されガスバリア性が改善される。

[0020] かかる容器を製造するためには、母相 1a に対してガスバリア材 G をブレンドして射出成形や押出し成形等を経て得られた図 2 に示すようなプリフォーム P（口元を結晶化（白化）したもの）を用いる。このプリフォーム P を、延伸効果を発現できる温度、例えば 70~130℃、より好ましくは 90~120℃程度に加熱し、50~230℃、より好ましくは 70~180℃、延伸表面積倍率 4~22 倍（より好ましくは 6~15 倍、容量で完成品よりも 1.2~2.5 倍程度のオーバーサイズ）とする条件下で、1 回目の二軸延伸によるブロー成形を行う。次に、かくして得られたブロー成形品に 110~255℃、より好ましくは 130~200℃の温度下で、完成品より 0.60~0.95 倍程度まで収縮させる強制的な加熱処理を施して内部の残留応力を除去し、さらに、60~170℃、より好ましくは 80~150℃の温度下で 2 回目の二軸延伸によるブロー成形を行う。

【0021】 図 3a～3d は、1.5 l 耐熱容器のプリフォームの状態から成形品に至るまでの上記各段階における外観形状を模式的に示す。図中 P_1 は 1 次ブロー中間体、 P_2 は加熱処理後の 1 次ブロー中間体を示したものである。

【0022】 上記のように、加熱処理を挟む少なくとも 2 回の二軸延伸ブロー成形を経て製造された容器は、その本体部分における残留応力が極めて軽減され、かつ、樹脂の密度が上昇するため、外部からの熱に対する強度が高められる（耐熱性の改善）とともに、ガスバリア性がより一層改善される。

【0023】 図 4a, 4b は本発明に従う容器の要部を拡大して示した他の構成例を示したものであり、母相 1a にガスバリア材 G をブレンドしたものをベース層 b_1 とし、ガスバリア性の高いものを保護層 b_2 としてこれらを交互に重ね合わせた多層構造（2 種 3 層あるいは 2 種 5 層等）とすることができる。この場合、ガスバリア性を著しく高めることができるため、商品のシェルフライフをより一層延長することが可能になる。

【0024】 図 4a, 4b に示した多層構造になる容器は、対応する多層構造を有するプリフォームを用いることによって成形可能である。本発明では、2 種 3 層および 2 種 5 層を例として示したが、積層構造については特に限定されるものではなく、容器の用途に応じて適宜に変更できる。

【0025】 母相 1a を構成する樹脂はポリエチレンテレフタレートその他、ポリブチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等の飽和ポリエステル系熱可塑性合成樹脂を使用することができる。

【0026】 かかる母相 1a にブレンドすることができるバリア材としては、メタキシリレン基含有ポリアミド樹脂として、例えばポリメタキシリレンアジパミド樹脂（商品名 MXD-6：三菱ガス化学）が好適であり、この他に、非晶質ポリエステル樹脂、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、エチレングリコール、その他ジール成分体等の共重合体やエチレンナフタレート－エチレンテレフタレート共重合樹脂がある。

[0027] バリヤ材の配合割合は、成形性等を考慮した場合に 0.5~10 mass%、好ましくは 7 mass%を上限とするのが好ましい割合であるが、リサイクルの観点をもっと加味すると 5 mass%未満とするのが好ましい。

[0028] 保護層 b_2 としては、メタキシリレン基含有ポリアミド樹脂、非晶質ポリエステル樹脂、エチレンナフタレート-エチレンテレフタレート共重合樹脂あるいはエチレン-ビニルアルコール共重合樹脂 (EVOH) 等を用いることができる。

実施例

[0029] 図 5a~5c に示したような耐熱性角ボトル (350 ml, 500 ml) を作製すべく、PET 樹脂単体のプリフォームを用いて一回のブロー成形 (シングルブロー) を行った場合と、PET 樹脂にバリヤ材をブレンドしたプリフォームを用いて加熱処理を挟む 2 回のブロー成形 (ダブルブロー) を行った場合とで比較を行った。それぞれのブロー成形によって得られた容器の酸素透過量、比率 (酸素透過比率) およびシェルフライフについて調査した結果を、表 1 および表 2 にそれぞれ示す。

[0030] シングルブローの成形条件：

- 金型温度 (本体) : 110℃
- ブロー圧力 : 3.92MPa
- 延伸スピード : 42cm/s

[0031] ダブルブローの成形条件：

1 回目の二軸延伸ブロー成形

- 金型温度 (本体) : 165℃
- ブロー圧力 : 2.35MPa
- 延伸スピード : 40cm/s

2 回目の二軸延伸ブロー成形

- 金型温度 (本体) : 104℃
- ブロー圧力 : 3.92MPa

[0032]

表 1

(350 ml 角ボトル)

ブロー成 形	材 料	酸素透過量 (cc/day)	比率 (PET 単体を 1)	シェルフ ライフ	備 考
シングル	PET 単体	0.031	1	1	比較例
シングル	PET+MXD-6 (2 mass% ブレンド)	0.026	0.84	×1.19	比較例
シングル	PET+MXD-6 (4 mass% ブレンド)	0.022	0.71	×1.41	比較例
ダブル	PET 単体	0.021	0.68	×1.48	比較例
ダブル	PET+MXD-6 (2 mass% ブレンド)	0.018	0.58	×1.72	適合例
ダブル	PET+MXD-6 (4 mass% ブレンド)	0.013	0.42	×2.38	適合例

[0033]

表 2

(500 ml 角ボトル)

ブロー成形	材 料	酸素透過量 (cc/day)	比率 (PET 単体を 1)	シェルフ ライフ	備 考
シングル	PET 単体	0.038	1	1	比較例
シングル	PET+MXD-6 (2 mass% ブレンド)	0.031	0.81	×1.23	比較例
シングル	PET+MXD-6 (5 mass% ブレンド)	0.026	0.68	×1.48	比較例
ダブル	PET 単体	0.027	0.71	×1.41	比較例
ダブル	PET+MXD-6 (2 mass% ブレンド)	0.024	0.63	×1.58	適合例
ダブル	PET+MXD-6 (5 mass% ブレンド)	0.02	0.53	×1.90	適合例

[0034] 表 1 および表 2 より明らかなように、本発明に従う容器においては、酸素透過量を格段に低減することが可能であり、商品のシェルフライフを著しく延長できることが確認できた。

[0035] また、耐熱性については、シングルブローにより製造された容器では、内容物の温度が 85～87℃程度で形状変形が生じたのに対して、本発明に従う容器においては、90～93℃程度まで形状変形が生じることがなく、耐熱性に関しても著しい改善が見られた。

[0036] 以上の記載から明らかなように、本発明によれば、耐熱性は勿論のこと、ガスバリア性を高めることができるので、容器の用途の拡大を図ることができるのみならず、内容物の品質を長期にわたった保持することが可能である。

[0037] なお、本発明が上記実施例に限定されるものでなく、多くの変形態様をもって実施し得ることは言うまでもない。

請 求 の 範 囲

1. 母相にガスバリア材をブレンドしてなる合成樹脂製の容器であって、
前記容器は、加熱処理工程を挟む少なくとも2回の二軸延伸ブロー成形工程を経て製造されたものであることを特徴とする、ガスバリア性、耐熱性に優れた合成樹脂性容器。
2. 母相がポリエチレンテレフタレート樹脂であり、ガスバリア材がメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂、非晶質ポリエステル樹脂およびエチレンナフタレート-エチレンテレフタレート共重合樹脂よりなる群から選択した少なくとも一種である、請求項1記載の合成樹脂製容器。
3. 母相にガスバリア材をブレンドしたベース層と、ガスバリア性の高い保護層とを積層した多層構造よりなる合成樹脂製の容器であって、
前記容器は、加熱処理工程を挟む少なくとも2回の二軸延伸ブロー成形工程を経て製造されたものであることを特徴とする、ガスバリア性、耐熱性に優れた合成樹脂性容器。
4. 母相がポリエチレンテレフタレート樹脂であり、ガスバリア材がメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂、非晶質ポリエステル樹脂およびエチレンナフタレート-エチレンテレフタレート共重合樹脂よりなる群から選択した少なくとも一種である、請求項3記載の合成樹脂製容器。
5. 保護層が、メタキシリレン基含有ポリアミド樹脂、非晶質ポリエステル樹脂、エチレンナフタレート-エチレンテレフタレート共重合樹脂およびエチレン-ビニルアルコール共重合樹脂よりなる群から選択した少なくとも一種である、請求項3記載の合成樹脂製容器。
6. 加熱処理を挟んで2回の二軸延伸ブロー成形を行うことにより合成樹脂製の容器を製造するに当たり、
前記ブロー成形に際して、母相にガスバリア材をブレンドした合成樹脂よりな

るプリフォームを用いることを特徴とする、ガスバリア性、耐熱性に優れた合成樹脂製容器の製造方法。

7. プリフォームが、母相にガスバリア材をブレンドしたベース層と、ガスバリア性の高い保護層とを積層した多層構造体よりなる、請求項 6 記載の方法。

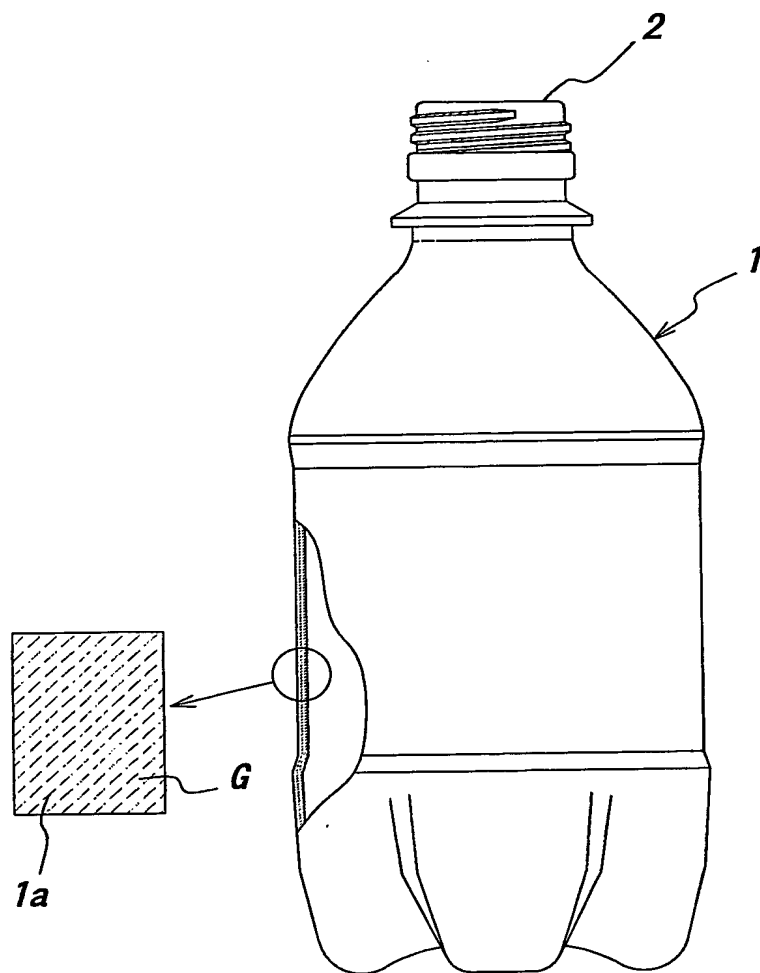
FIG. 1

FIG. 2

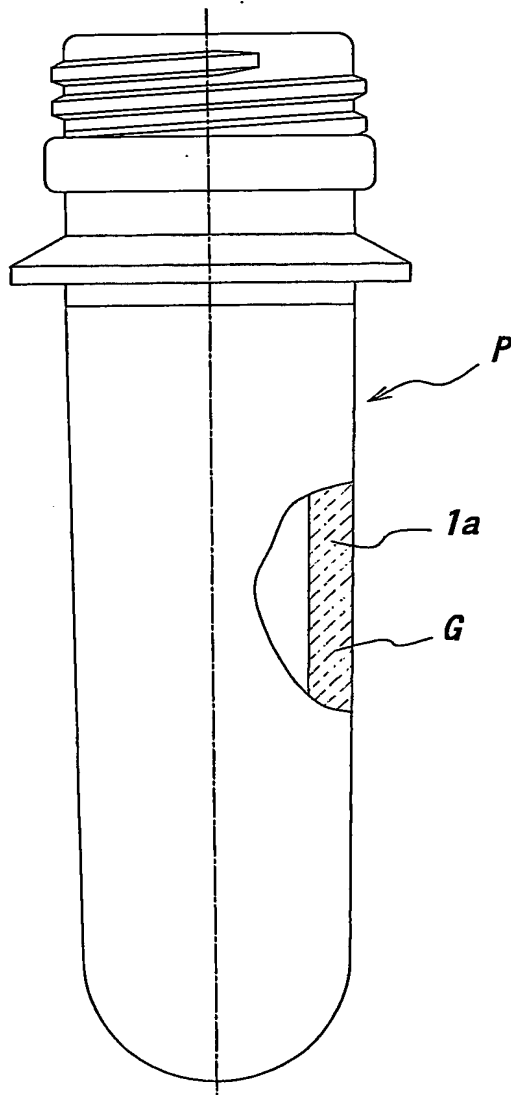


FIG. 3b

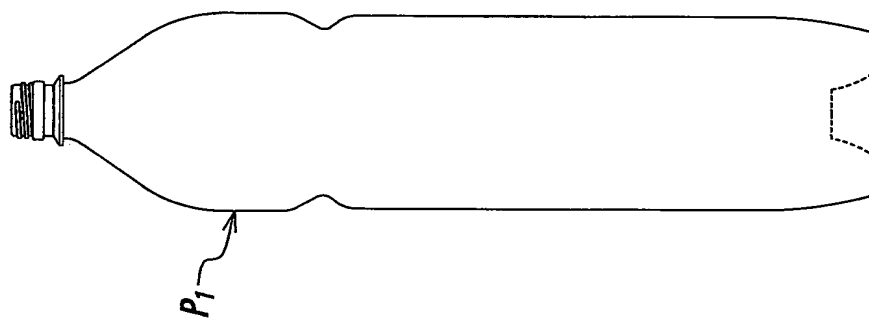


FIG. 3a

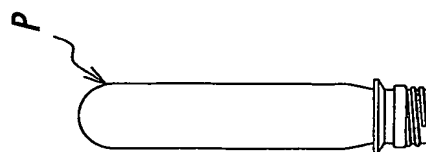


FIG. 3c

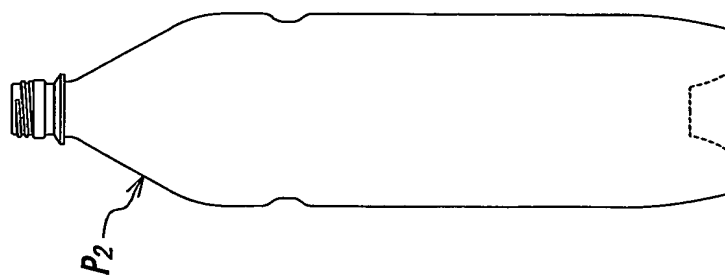


FIG. 3d

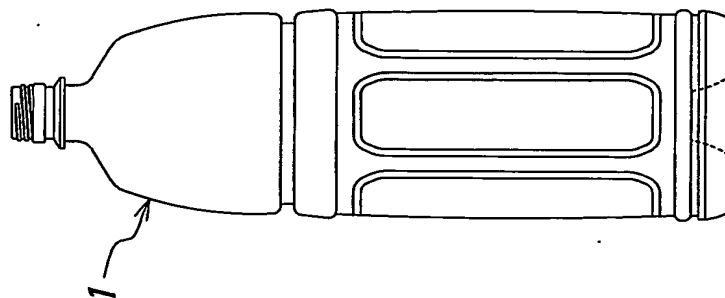


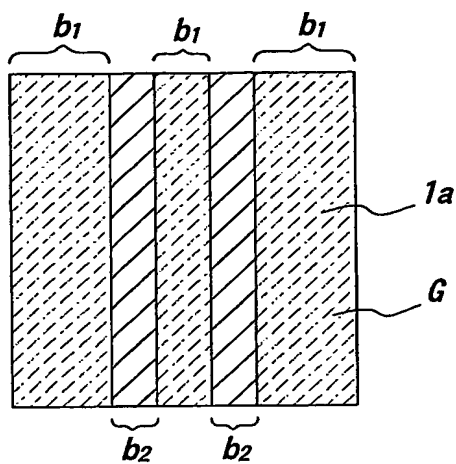
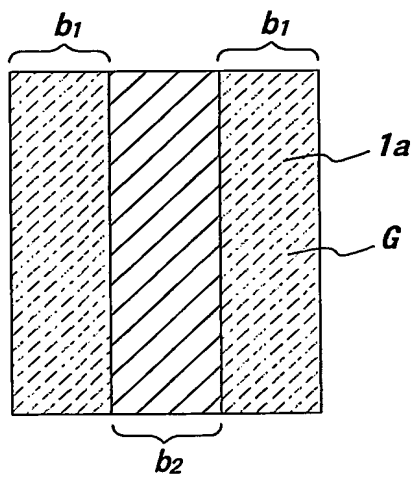
FIG. 4a**FIG. 4b**

FIG. 5a

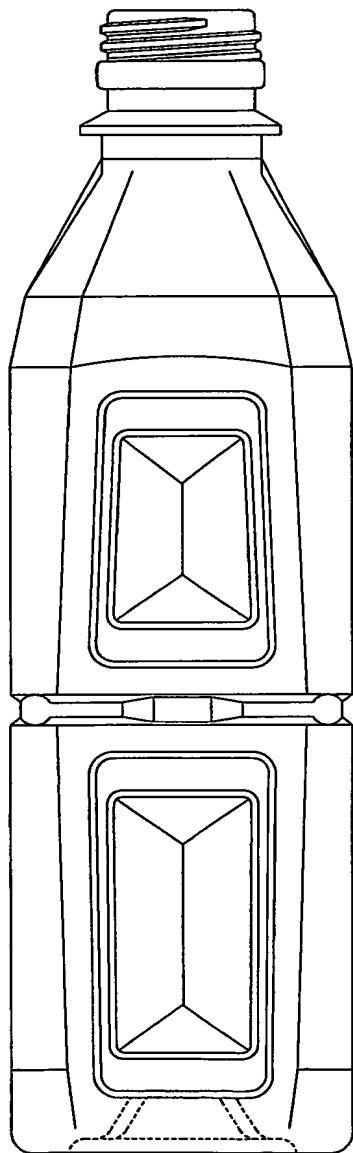


FIG. 5b

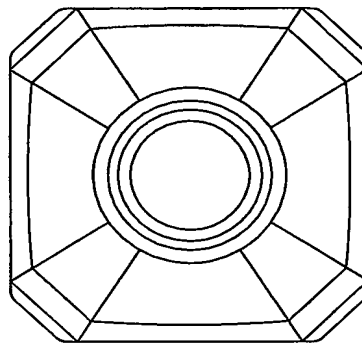
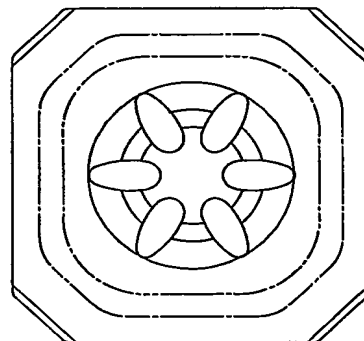


FIG. 5c



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/05561

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B29C49/18, B29C49/22, B65D1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B29C49/18, B29C49/22, B65D1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5389332 A (Nissei ASB Machine Co., Ltd.), 14 February, 1995 (14.02.95), Claim 1 & JP 6-143392 A Claim 1	1-7
Y	US 5571584 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 05 November, 1996 (05.11.96), Claim 1 & JP 3-87237 A Claim 1	1-7
Y	JP 2000-289099 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 17 October, 2000 (17.10.00), Claim 1 (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 September, 2002 (03.09.02)Date of mailing of the international search report
24 September, 2002 (24.09.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/05561

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 56-105936 A (Toyobo Co., Ltd.), 22 August, 1981 (22.08.81), Claim 1 (Family: none)	3-5,7
Y	JP 61-279553 A (Teijin Ltd.), 10 December, 1986 (10.12.86), Claim 1; page 2, lower right column, line 20 to page 3, upper left column, line 10 (Family: none)	3-5,7
Y	JP 59-39547 A (Toyobo Co., Ltd.), 03 March, 1984 (03.03.84), Claim 1; page 3, upper right column, line 13 to lower left column, line 10 (Family: none)	3-5,7
Y	EP 949056 A2 (Kuraray Co., Ltd.), 13 October, 1999 (13.10.99), Claim 1 & JP 11-348197 A Claim 1	3-5,7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ B29C49/18, B29C49/22, B65D1/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ B29C49/18, B29C49/22, B65D1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 5389332 A (NISSEI ASB MACHIN E CO., LTD.) 1995. 02. 14, 請求項1 & JP 6-143392 A, 請求項1	1-7
Y	US 5571584 A (MITSUI PETROCHEMI CAL INDUSTRIES, LTD.) 1996. 11. 0 5, 請求項1 & JP 3-87237 A, 請求項1	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 09. 02

国際調査報告の発送日

24.09.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

野村 康秀

4F

2931

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2000-289099 A (凸版印刷株式会社) 200 0. 10. 17, 請求項1 (ファミリーなし)	1-7
Y	J P 56-105936 A (東洋紡績株式会社) 1981. 0 8. 22, 請求項1 (ファミリーなし)	3-5, 7
Y	J P 61-279553 A (帝人株式会社) 1986. 12. 10, 請求項1、第2頁右下欄第20行-第3頁左上欄第10行 (ファミリーなし)	3-5, 7
Y	J P 59-39547 A (東洋紡績株式会社) 1984. 0 3. 03, 請求項1、第3頁右上欄第13行-左下欄第10行 (フ ァミリーなし)	3-5, 7
Y	EP 949056 A2 (KURARAY CO. , LTD.) 1999. 10. 13, 請求項1 & J P 11-348197 A, 請求項1	3-5, 7